

日本特許庁

公開特許公報



特許願 (04)

(2,000円)

昭和 48 年 9 月 13 日

特許庁長官 藤原英雄 殿

1 発明の名称 アンモニアの分解方法

2 発明者 住所 神奈川県川崎市高津区鶴沼 1 丁目 16 番 3 号
氏名 松井義仁

3 特許出願人 住所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
氏名 (596) 三菱化成工業株式会社
代表取締役 織島秀雄

4 代理人 〒100
住所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱化成工業株式会社内
氏名 (5881) 加藤木邑林

5 添付書類の目録
(1) 明細書 1 通 (2) 委任状 1 通 (3) 審査副本 1 通
(4) 出願審査請求書 1 通

48.9.13

⑪特開昭 50-53296

⑬公開日 昭 50. (1975) 5. 12

⑭特願昭 48-102933

⑮出願日 昭 48. (1973) 9. 12

審査請求 有 (全 4 頁)

序内整理番号

6335 41

⑯日本分類

14 D2

⑰Int. Cl²

C01B 1/04

明細書

1 発明の名称 アンモニアの分解方法

2 特許請求の範囲
アンモニアと、3倍モル以上(対アンモニア)の窒素を含有する混合ガスを、150~400℃の温度で、白金及び/又はルテニウム触媒を接触させることを特徴とする、アンモニアを窒素に分解する方法。

3 発明の詳細な説明
本発明は、アンモニアを窒素に分解する方法に関するものであり、特に排ガス中のアンモニアを効率的に分解除去する方法に関するものである。
工場塗装や被塗装等の排ガス中にはアンモニアが含まれている場合がしばしばあり、アンモニアの大気中への放出は作業環境の悪化、ひいては大気汚染の原因となるので、これら排ガスからのアンモニアの除去は大きな問題である。しかし、排ガス中のアンモニアの含有量が比

較的多い場合には例えば希硫酸を用いた吸收法等が適用できるが、比較的少ない場合で、しかも排出ガスの総量が大である場合には、従来効率的にアンモニアを除去するための適当な方法がなかった。即ち前記吸収法では排液の処理が問題であり、またモレキュラーシープによる吸着法も再生のための工程の複雑化を来す等の欠点があり、且つこれらの方法は初期コストが高くなるのである。これららの方法以外にアンモニアを接触的に分解して窒素とする方法も原理的には知られているが、従来の方法では分解の過程で NO, NO₂ 等の有害物質の生成が多く、実際上無害化方法としては不十分であつた。

本発明者は上記事情に鑑み、排ガス中のアンモニアを効率的に窒素に分解する方法につき研究した結果、特定条件下で、特定触媒を用いて接触処理することにより NO_x の生成を抑え、アンモニアを容易に窒素にまで分解し、排ガスを無害化できることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明の要旨とするところは、アンモニアと、3倍モル以上好ましくは10倍モル以上（対アンモニア）の酸素を含有する混合ガスを150～400℃の温度で、白金及び／又はルテニウム触媒と接触させることを特徴とする、アンモニアを窒素に分解する方法にある。

次に本発明を更に詳述する。

本発明を実験する際、アンモニアと酸素との混合ガスは更に窒素のような不活性ガスで稀釈されていてもよい。ここで不活性ガスとは、アンモニアの酸化反応に関与しないガスを意味する。實際上本発明方法はアンモニア、酸素および不活性ガスからなる混合ガスであつて、アンモニアが全ガス量のうち2容量%以下であり、かつ酸素が全ガス量のうち1～2.2容量%であるよう、アンモニア含有量が比較的少ないガスに適用すると好ましい結果が得られる。

排ガス中のアンモニア及び酸素のモル比が本発明のモル比と一致している場合には、^{この種ガスは}そのまま本発明の処理に適用することができる。例え

このような担持金属触媒は、例えば、担体を触媒金属化合物の水溶液中に室温で含浸し、乾燥後、水蒸気流中で還元することにより製造される。

このようにして製造された触媒は150～400℃、好ましくは150～300℃更に好ましくは180～260℃の温度範囲で有効である。150℃以下の温度では充分な活性が得られず、400℃以上ではNOx生成が著しく所期の目的は達せられない。

本発明に用いられる触媒は空間速度(SV)を1000～100,000 hr⁻¹、好ましくは5000～40,000 hr⁻¹で使用される。

以上、詳記したように、本発明方法によれば、NOx生成を抑え、効果的にアンモニアを窒素と水に転換でき排ガスを無毒化できるので、大気汚染防止上極めて有用である。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

ばある種の液導管から排出されるガスは空气中にアンモニアが2%以下例えば1000～3000 ppm程度含まれているものであり、このガスに対してはそのまま本発明の接触操作を適用することができる。

本発明で使用する触媒の金属成分である白金又はルテニウムは担体に担持させるのが好ましく担体としては、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、ケイソウ土、チタニア、ジルコニアが挙げられる。白金又はルテニウム触媒は担体の種類によりNOx生成量が異なる。即ち、同一条件下では^{α-アルミニウム}^{β-アルミニウム}^{γ-アルミニウム}、シリカ、シリカーアルミナ（高アルミナ）の順でNOx生成量が増す。従つて担体としては^{α-アルミニウム}又はシリカーアルミニウム^{β-アルミニウム}がNOx生成を抑える上から特に好ましい。

これら担体に担持させる白金又はルテニウムは担体に対して、通常0.01～2重量%である。^{この場合}担体の形状はハニカム状、球状、ペレット状、又はその類似品等いづれでもよい。

尚、反応器からの出口ガス中のアンモニア量は稀硫酸トラップで捕集して中和滴定法（メチルオレンジ）で、N₂O量はガスクロマトグラフ法で、更にNOx量は島津製作所社製CLM-201型化学発光式NOxメータで分析した。

また、NH₃の分解率は次式に従つて算出した。

$$\text{NH}_3\text{分解率}(\%) = \frac{\text{NH}_3[\text{入口}] - (\text{NH}_3[\text{出口}] + \text{NOx}[\text{出口}])}{\text{NH}_3[\text{入口}]} \times 100$$

実施例1

日産ケメトロン社製^{α-アルミニウム}（ガードラ-1708）担体20mlをとり、0.8939%の塩化白金酸を含む20mlの水溶液中にて室温で16時間含浸させた。90℃にて2時間乾燥後、水蒸気流中で100,200,300,及び400℃にて各1時間還元を行い、0.5重量%白金担持^{α-アルミニウム}触媒を製造した。

上記触媒20mlを反応器に充填し、SV10,000 hr⁻¹とした。3000 ppmのNH₃を含有する空気を反応器のガス入口部より流速

特開 昭50-53296(3)

を含有する空気を反応器のガス入口部より流速
150 ml/hr で流入させた。その結果は表/
の通りであつた。

実施例2

日揮化学社製シリカーアルミナ(N631-
L)担体20 mlをとり、0.392%の塩化白金
を含む20 mlの水溶液中にて室温で16時間含
浸させた。次いで実施例1と同様の方法で処理
し、0.5重量%白金担持シリカーアルミナ触媒
を製造した。

上記触媒20 mlを用い実施例1と同様の方法
にて、触媒の活性を求めたところ表/の通りで
あつた。

実施例3

住友化学社製アルミナ(KHA-46)1.5
mlをとり、0.172%の塩化白金酸を用い、実
施例1と同様の方法で処理し、0.5重量%白金
担持TA-アルミナ触媒を製造した。

上記触媒1.5 mlを用い反応器に充填しSV
10,000 hr⁻¹とした。2700 ppmのNH₃

実施例4

日揮化学社製シリカ(X-608R)担体
20 mlをとり、0.31%の塩化白金酸を含む
20 mlの水溶液中にて実施例1と同様に処理し
触媒の活性を求めたところ表/の通りであつた。

実施例5

担体として日揮化学社製シリカーアルミナ
(N631-L)20 mlを用いた他実施例1と
同様に処理し、触媒の活性を求めたところ、表/
の通りであつた。

実施例6

エンゲルハルト社製0.5重量%ルテニウム担
持TA-アルミナ触媒を用い、実施例3と同様に
処理し、触媒の活性を求めたところ表/の通り
であつた。

実施例7

実施例3で用いた担体20 mlをとり、0.07

%の塩化白金酸と0.062%の塩化ルテニウム
を含む20 mlの水溶液中にて室温で16時間含
浸させた。実施例3と同様に処理し、0.2%白
金と0.1%ルテニウム担持TA-アルミナ触媒を
製造した。

上記触媒を用い実施例3と同様にして、触媒
の活性を求めたところ表/の通りであつた。

実験例	触媒 / 担体	NH ₃ [入口] (ppm)	反応温度 (°C)	出口ガス組成 (ppm)			NH ₃ 分解率 (%)
				NH ₃	NOx	N ₂ O	
1	0.5% Pt/ α -Al ₂ O ₃	3000	210	163	5	400	94.4
			220	34	6	490	98.7
			230	6	8	590	99.5
2	0.5% Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (低 Al ₂ O ₃)	3000	230	63	15	590	97.4
			240	34	20	730	98.2
3	0.5% Pt/r-Al ₂ O ₃	2700	220	149	16	410	93.9
			230	49	33	570	97.0
4	0.5% Pt/SiO ₂	3000	230	214	24	560	92.1
			240	70	30	570	96.7
			250	20	41	660	98.0
5	0.5% Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (高 Al ₂ O ₃)	2700	240	156	46	360	93.3
			250	70	70	440	95.3
6	0.5% Ru/r-Al ₂ O ₃	2700	184	121	32	40	94.3
			205	17	85	40	96.2
7	0.2% Pt 0.1% Ru / r-Al ₂ O ₃	2700	252	60	18	450	97.1

6 前記以外の代理人及び者

3字刻印

(1) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

氏名 (6806) 井原 長谷川

住所 企上

氏名 (7060) 井原 横倉 康男

(2) 者

住所

8字刻印

氏名